

# SUPERCRITICAL DRYING EQUIPMENT

Publication number: JP11087306

Publication date: 1999-03-30

Inventor: IKUTSU HIDEO

Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE

Classification:

- international: F26B5/02; C23F1/08; C23G3/00; H01L21/027;  
H01L21/304; F26B5/00; C23F1/08; C23G3/00;  
H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/304; C23F1/08;  
C23G3/00; F26B5/02; H01L21/027

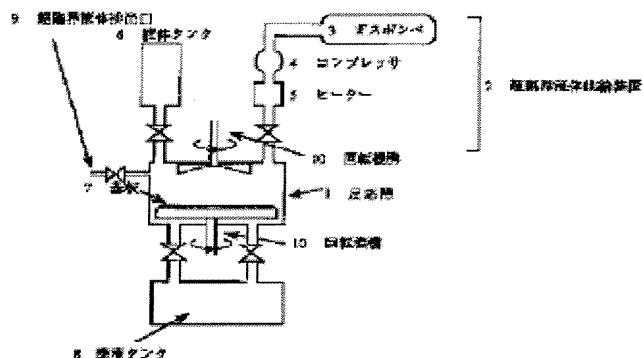
- European:

Application number: JP19970248672 19970912

Priority number(s): JP19970248672 19970912

## Abstract of JP11087306

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable uniform cleaning, etching, development and drying processing with a supercritical liquid in the same reaction bath, by connecting a supercritical liquid supply unit with a stirring reaction bath and carrying out supercritical drying in the same bath. **SOLUTION:** When an etching solution and a developer solution are introduced from a liquid tank 6 into a reaction bath 1 for setting a substrate 7 after cleaning, the inner liquid is prevented from staying at a particular part by a rotating mechanism 10, and uniform cleaning and development can be carried out. After a rinse solution is introduced from the liquid tank 6 and rinse processing is carried out, a supercritical liquid is fed from a gas cylinder 3 while the rinse solution is emitted. Thus, the rinse solution is replaced by the supercritical liquid. The supercritical liquid can be adjusted by compressing liquid carbon dioxide filled in the gas cylinder 3 and heating the compressed liquid carbon dioxide by a heater 5. After the liquid carbon dioxide is introduced and sufficiently replaces the rinse solution, the inside of the reaction bath 1 is heated to 31.4 deg.C or higher and the internal pressure is set at 70 atm. Thus, the carbon dioxide falls into a critical state. After that, the gas is emitted.



特開平11-87306

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>		識別記号		F I	
H01L 21/304	351	H01L 21/304	351	Z	
C23F 1/08		C23F 1/08			
C23G 3/00		C23G 3/00			
F26B 5/02		F26B 5/02			
H01L 21/027		H01L 21/30	570		
審査請求 未請求		請求項の数 4		O L	(全 5 頁)

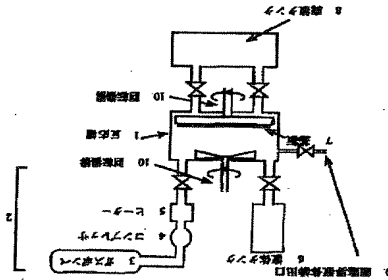
(21) 出願番号	特願平9-248672	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 生 津 英 夫 東京都市大学西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内 (74) 代理人 井 理 士 中 村 純 之 助 (外 2 名)
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 9 月 12 日	(72) 発明者	

(54) 【発明の名称】 超臨界乾燥装置

(57) 【要約】

【課題】 洗浄、エッチング、および現像が可能で、パターン倒れ現象を起すことのない超臨界乾燥装置。  
【解決手段】 攪拌機構を有する回転機構10a、10bにより、洗浄、エッチング、現像の各工程と、超臨界液体供給装置2からの超臨界液体導入による乾燥処理工程とを同一反応槽1内で行う。

(図 1)



力差により、パターン13に作用する曲げ力16によるものである。

【0005】この曲げ力16の大きさは、リンス液14の表面張力に依存することが報告されている（アブライド・フィジックス・レター、6巻、265頁〜266頁）。そして、この曲げ力16は単にレジストパターン13を倒すだけでなく、シリコン等のパターン13自体にも歪みを与えるほどの力を与えるため、このリンス液13の表面張力の問題は重要となっている。

【0006】この問題の解決は、表面張力の小さいリンス液を用いて乾燥すればよい。例えば、水の表面張力は約72dy n/cmであるが、メタノールでは約23dy n/cmとなり、水からの乾燥よりも水をメタノールに置換した後に乾燥する方が、倒れの程度を小さく抑えることができる。さらには、20dy n/cm以下の表面張力を持つパーフロロカーボンを使用することは効果的であるが、たとえ僅かにしても表面張力が存在するから、倒れの低減に若干の効果があるとはいえない問題の解決策とはならず、表面張力問題を根本的に解決するには、表面張力がゼロのリンス液の使用、すなわち、超臨界液体を使用することによって可能となるものである。

【0007】超臨界液体は液体に匹敵する溶解力を有するが、表面張力、粘度は気体に近い性質を示す。従って、超臨界状態で乾燥すれば、表面張力の影響を無視することができ、パターンの倒れ現象は全く生じないことになる。一般に、二酸化炭素は低い臨界点（7.3MPa、304K）を有すると共に、化学的に安定であるため、超臨界液体として生物試料乾燥用試料の乾燥に用いることが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような超臨界液体を半導体基板の洗浄やエッチング、レジストパターンの現像工程に用いる場合、少なくとも、洗浄やエッチング、現像、さらに、リンスから超臨界液体による乾燥までを同一反応槽内で、前工程で使用した液を置換しながら行った方がより効果的である。その理由は、別々の反応槽で処理を行った場合の各反応槽への移動時に乾燥のを防止することができずからである。

【0009】しかしながら、効率よく洗浄や現像処理を行うには、薬液を操作することが必要であるが、本来、できるだけ生物試料にダメージを与えずに乾燥を行なうことを目的とする超臨界乾燥装置には、攪拌機構は全く付設されていなかった。従って、従来の超臨界乾燥装置を半導体の処理に転用する場合には、超臨界乾燥はできずとも、洗浄や現像という処理は均一に行うことができるという問題点を有していた。本発明では、均一な洗浄、エッチング、現像の各工程と、超臨界液体による乾燥処理工程とを、同一反応槽で行うための装置を提供するもので、さらに端的にいえば、攪拌機構を有する半導体基板の超臨界乾燥装置を提供することを目的とし

を超臨界液体によって置換する。超臨界液体は、例えば、ガスボンベ3に充填された液体二酸化炭素をコンプレッサ4で圧縮、ヒータ5で加熱することにより調整することができる。一方、この場合予め超臨界状態に保持された液体を導入しなくても、装置内において臨界状態にしてもよい。すなわち、液体二酸化炭素を導入してリンズ液14を十分置換した後、反応槽1内を31.4℃以上に加温し内部圧力を70気圧にすることにより、二酸化炭素は超臨界状態になる。この後、線やかたにガス体を排出すれば超臨界乾燥が可能となる。

【0018】(実施の形態2)図2は、本発明の超臨界乾燥装置の実施の形態2を示す図である。本実施の形態は上記(1)に基づく装置である。本実施の形態は、反応槽1の内部、および回転機構11以下の各部構成は、実施の形態1に準じており、反応槽1の下部に回転機構11を備え、反応槽1自体に対し、矢印A-A方向に概ね50〜600回/分程度の回転運動を付与して、本実施の形態は、回転部分のシール材が洗浄液や現像液で腐食されるおそれのある場合に好適な構造である。

【0019】(実施の形態3)図3は、本発明の超臨界乾燥装置の実施の形態3を示す図である。本実施の形態は上記(3)に基づく装置である。本実施の形態は、図1に示す回転機構10a、10bの接続が困難な場合には有効な構造であって、超音波振動子12を反応槽1に装着しており、概ね500Hz〜1MHzの超音波振動によって基板7の表面に滞留している液体を移動させ攪拌を行う。

【0020】上記実施の形態1〜実施の形態3を用いた具体的な実施例を以下に示す。

(実施例1) 酸化膜パターンが形成されたシリコン基板7を反応槽1内にセットし、KOH水溶液を導入してシリコンにエッチングを施工し、水洗してシリコンパターンを形成する。さらに反応槽1内にエタノールを導入して水を置換してから、超臨界二酸化炭素を導入してエタノールを完全に超臨界二酸化炭素で置換した後、線やかたに超臨界二酸化炭素を排出させ基板7の乾燥を行う。この結果、倒れない良好な20nm幅のシリコンのパターンを得ることができる。

【0021】(実施例2) シリコン基板7上に形成したポジレジストZEP-620(市販)薄膜に対して電子線露光を用いてパターンを描画する。この際、基板7を反応槽1内に導入し、攪拌しながら現像液酢酸イソアミル、および、2-プロパノールによるリンズ処理を行う。超臨界二酸化炭素を導入し、2-プロパノールを完全に超臨界二酸化炭素によって置換した後、線やかたに超臨界二酸化炭素を排出させ基板7を乾燥する。この結果、倒れない30nm幅のレジストパターンを形成することができる。

【0022】(発明の効果) 本発明の実施により、超臨界液体供給装置

と攪拌反応槽を接続させた超臨界乾燥装置を用いることにより良好な洗浄、エッチング、および現像が可能となることにも、パターン倒れのない乾燥を行うことができる。その結果良好な微細パターンが形成でき、ひいては微細、高集積デバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1の超臨界乾燥装置を示す図である。

【図2】 本発明の実施の形態2の超臨界乾燥装置を示す図である。

【図3】 本発明の実施の形態3の超臨界乾燥装置を示す図である。

【図4】 半導体パターンの倒れ現象を示す模式図である。

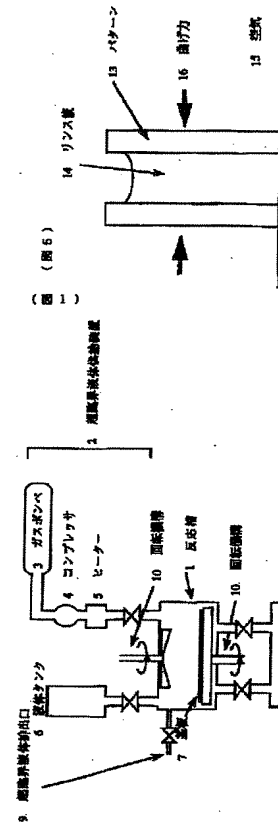
【図5】 図4の原理を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1...反応槽
- 2...超臨界液体供給装置
- 3...ガスボンベ
- 4...コンプレッサ
- 5...ヒータ
- 6...液体タンク
- 7...基板
- 8...超臨界タンク
- 9...超臨界液体排出口
- 10...回転機構
- 10a、10b...回転機構
- 11...回転子
- 12...振動子
- 13...パターン
- 14...リンズ液
- 15...空気
- 16...曲げ力

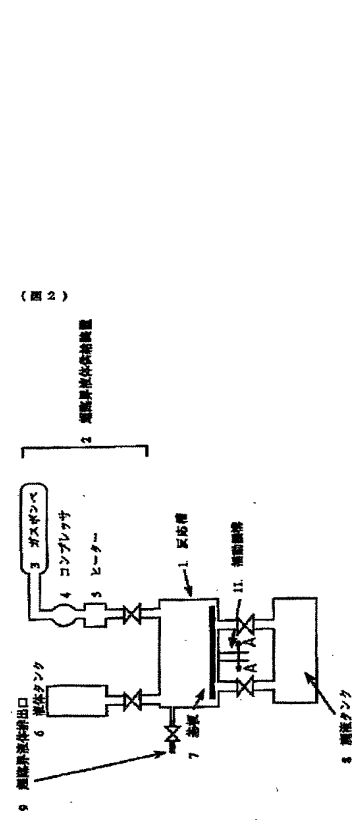
【図1】

【図5】



【図2】

【図3】



【0010】

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

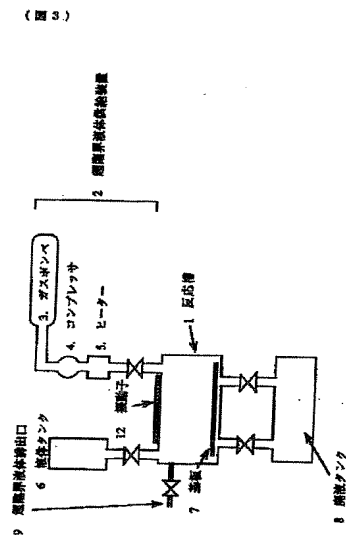
57

58

59

60

【図3】



【図4】

(図4)

